



TITLE:

17.KH_3(SeO_3)_2における幾何学的同位元素効果の研究(大阪大学基礎工学研究科物理系専攻物性学分野,修士論文アブストラクト(1984年度))

AUTHOR(S):

古川, 幸一

CITATION:

古川, 幸一. 17.KH_3(SeO_3)_2における幾何学的同位元素効果の研究(大阪大学基礎工学研究科物理系専攻物性学分野,修士論文アブストラクト(1984年度)). 物性研究 1985, 44(4): 709-710

ISSUE DATE:

1985-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91656>

RIGHT:

て来たが、変態の極めて初期段階の詳細な知見は実験手段の困難さ故にもあまり明らかではない。一方、Cu-Fe 合金ではメスバウアー核種である ^{57}Fe を Probe として Cu 母相中で Fe 原子が集合して、やがて Cu 母相に整合な γ -Fe 析出物を形成してゆく過程を微視的に調べる事ができる。本研究は ^{57}Fe メスバウアー・スペクトルから、急冷直後の Fe 原子の状態及び低温時効中での状態変化を解析し、この集合初期過程を明らかにしようとするものである。高温より焼入れた直後のスペクトルは数種の成分が重畳したものであり、各成分それぞれが隣接環境の異った Fe 原子によるもので、その強度が存在確率を示している。Cu-Fe 合金平衡状態図は系の自由エネルギーを対近似、および四面体近似を用いた Cluster Variation Method (C.V.M.) によって計算し、固溶状態での Fe-Fe 原子対の量などを実験結果と対応させた。時効中の変化は空孔機構に基づいた原子拡散によって起り、系の状態変化を Path Probability Method (P.P.M.) を用いて計算し実験と比較した。

C.V.M. による計算では安定固溶状態でも系の自由エネルギーを下げるために、Fe-Fe 原子対はかなりの割合で含まれていて、温度が下がり、また Fe 原子濃度が高くなるにつれてその割合が多くなることが示された。そしてこの割合は、0.2 ~ 0.5 at. % の Cu-Fe 合金の急冷直後のスペクトルの解析結果とよく一致する。Fe-Fe 原子間の結合エネルギーは 0.04 eV 程度であった。

低温時効中に測定したスペクトルから、これまで求められていたものの他に、もう一本の doublet が存在することがわかった。実験結果を P.P.M. による計算結果と比較することによってすでに固定されていた孤立 Fe 原子 (monomer) , Fe-Fe 原子対 (dimer) の他に、配置の異った Fe-Fe-Fe 原子集団 (trimer) , 4 つ以上の Fe 原子からなるクラスターが同定された。

17. $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ における幾何学的 同位元素効果の研究

古 川 幸 一

水素結合を有する誘電体物質の中には、水素を重水素に置換することにより、相転移温度 T_c が 2 倍近くも変ってしまうという、いわゆる“同位元素効果”を示す物質が多くある。この中で KDP の相転移の機構は Slater により、プロトンの秩序・無秩序転移として説明された。一方、同位元素効果は、プロトンが二極小のポテンシャルの間をトンネル運動をしているとした

量子効果による動的理論で説明された。しかしながら、最近になって、 T_c に対するトンネリングモードの寄与に疑問を示す実験がいくつかなされ、同位元素効果の起源の再吟味が必要となってきた。

トンネリングモデルでは、水素-重水素置換によっては、水素結合をしている酸素-酸素間の距離 (R_{0-0})、水素の存在位置、プロトン間相互作用 J などは変化しないと仮定されているが、これらのことは必ずしも成立していないことが、最近、Ichikawa により指摘された。一方、Matsushita は同位元素効果の源がトンネル振動数 Ω だけではなく、 R_{0-0} を通して、静的な相互作用 J から来ていることを計算により示した。

我々は R_{0-0} の変化が T_c の変化にどのように影響を与えているかという幾何学的効果を知る目的で試料に静水圧をかけ、 T_c の圧力、温度依存性を調べた。試料には中性子散乱の実験結果から Ω の値が T_c に比べて、十分に小さいといわれている $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (略称 KTS) を用いた。つまり、同位元素効果を J の差とみなし、 R_{0-0} を変えることにより、 J 、 T_c を変えることを試みたわけである。実験としては、試料をクランプ式単結晶用ダイヤモンドアンビルセルに入れ加圧し、セル全体をクライオスタットに入れて行った。X線一次元カウンターによるブラッグ反射の測定から、 T_c 以下での秩序変数 (monoclinic angle $\Delta\alpha$) を求め、 P - T 相図を決定した。また、同時に格子定数の圧力・温度依存性を測定した。これらの実験結果を Matsushita の理論と比較することにより、

- (1) P - T 相図の様子 (2) 水素-重水素置換による T_c の差

のほとんどが“幾何学的同位元素効果”によっていることがわかった。

18. アモルファス炭素の高温高压下での挙動

東 浩 二

炭素からダイヤモンドへの直接変換は、衝撃波圧縮やフラッシュヒーティング法による非常に高圧もしくは高温を必要とし、非常に起こりにくい反応である事が知られている。又、その変換条件は、出発物質の特性に大きく影響を受ける事も知られている。

炭素と相似の構造、相図をとる BN の場合、出発物質を結晶性の悪いグラファイト型 BN もしくはアモルファス BN にすることで、閃亜鉛鉱型 BN への直接変換が容易になる事が報告さ